

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67460

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/26

H 0 5 B 33/26

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/28

33/28

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-230409

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月12日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

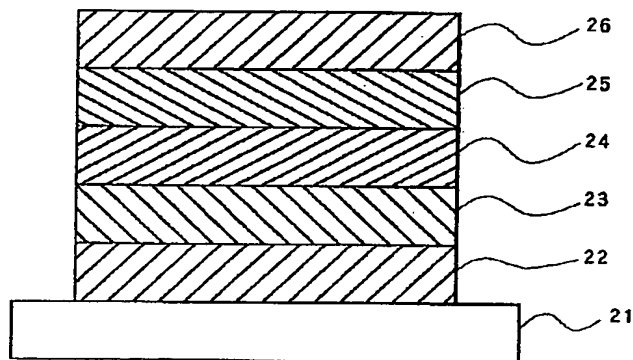
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機層界面での物性を改善して有機層へのダメージも少なく、リーク電流の発生等を抑制し、電荷注入効率が良好で、発光特性を向上させ、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない陽電極を有する有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、前記陽電極は、添加元素として、C, N, H, F, B, P, S, AsおよびSi元素の1種または2種以上を含有する有機EL素子とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、

前記陽電極は、添加元素として、C、N、H、F、B、P、S、AsおよびSi元素の1種または2種以上を含有する透明導電膜である有機EL素子。

【請求項2】 前記透明導電膜は、主組成が錫ドープ酸化インジウム、亜鉛ドープ酸化インジウム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化亜鉛のいずれかである請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記添加元素を透明導電膜の全金属元素に対し、総計5at%以下含有する請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記陽電極は、最大表面粗さが100nm以下、平均表面粗さが30nm以下である請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 前記陽電極は下地透明導電膜上に積層されている請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記陽電極の膜厚が10nm以上である請求項5の有機EL素子。

【請求項7】 請求項1～6の陽電極をDCスパッタ法で成膜する有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 前記DCスパッタ法は、成膜時のガス圧と基板・ターゲット間の距離の積が、20～65Pa・cmを満たす条件で成膜する請求項7の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】 成膜ガスにAr、KrおよびXeの1種以上を用いた請求項7または8の有機EL素子の製造方法。

【請求項10】 陽電極が成膜される面をプラズマ処理した後、陽電極を成膜する請求項7～9のいずれかの有機EL素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL発光素子（以下、有機EL素子という）に関し、さらに詳細には、発光層に正孔（ホール）を供給する陽電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、陽電極上にトリフェニルジアミン（TPD）などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（陰電極）を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】このような有機EL素子の陽電極として用いられる材料は、発光層やホール注入輸送層等へ正孔

（ホール）を多く注入するものが有効であると考えられている。また、通常基板側から発光光を取り出す構成とすることが多く、透明な導電性材料であることが必要である。

【0004】このような透明電極として、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が知られている。中でもITO電極は、80%以上の可視光透過率と、10Ω/□以下のシート抵抗を併せ持つ透明電極として、液晶ディスプレイ（LCD）、調光ガラス、太陽電池等の透明電極として幅広く使用されており、有機EL素子の陽電極としても有望視されている。

【0005】ところで、有機EL素子は製造時の成膜条件により発光特性が変動したり、リーク電流による発光不良やダークスポットを生じたり、時間の経過と共に素子特性が劣化したりする場合がある。従って、不良箇所の発生や素子特性の劣化をいかに防止するかが重要な課題である。素子を劣化させる要因としては種々の原因が考えられるが、陽電極と有機層間等の膜界面での物性が、素子寿命や発光特性に与える影響は大きく、この陽電極界面での物性の改善が重要である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機層界面での物性を改善して有機層へのダメージも少なく、リーク電流の発生等を抑制し、電荷注入効率が良好で、発光特性を向上させ、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない陽電極を有する有機EL素子を実現することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、有機EL素子の陽電極界面での膜物性の改善について研究した結果、陽電極表面の突起や、粗さを抑え、膜面を平坦化することが有効であることを発見した。

【0008】すなわち、上記目的は以下の構成により達成される。

（1） 基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、前記陽電極は、添加元素として、C、N、H、F、B、P、S、AsおよびSi元素の1種または2種以上を含有する透明導電膜である有機EL素子。

（2） 前記透明導電膜は、主組成が錫ドープ酸化インジウム、亜鉛ドープ酸化インジウム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化亜鉛のいずれかである上記（1）の有機EL素子。

（3） 前記添加元素を透明導電膜の全金属元素に対し、総計5at%以下含有する上記（1）または（2）の有機EL素子。

（4） 前記陽電極は、最大表面粗さが100nm以下、平均表面粗さが30nm以下である上記（1）～（3）のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記陽電極は下地透明導電膜上に積層されている上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記陽電極の膜厚が10nm以上である上記

(5)の有機EL素子。

(7) 上記(1)～(6)の陽電極をDCスパッタ法で成膜する有機EL素子の製造方法。

(8) 前記DCスパッタ法は、成膜時のガス圧と基板・ターゲット間の距離の積が、20～65Pa・cmを満たす条件で成膜する上記(7)の有機EL素子の製造方法。

(9) 成膜ガスにAr、KrおよびXeの1種以上を用いた上記(7)または(8)の有機EL素子の製造方法。

(10) 陽電極が成膜される面をプラズマ処理した後、陽電極を成膜する上記(7)～(9)のいずれかの有機EL素子の製造方法。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0010】本発明の有機EL素子は、基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを有し、前記陽電極は透明導電膜であって、添加元素として、C、N、H、F、B、P、S、AsおよびSi元素の1種または2種以上を含有する。これらの元素を添加することにより、透明導電膜がよりアモルファス状態に近くなり、陽電極としての膜界面の物性が改善され、リーク電流等の素子不良の発生を抑制できる。

【0011】これらの添加元素を透明導電膜に添加する手段としては、特に限定されるものではなく、スパッタ法においては、ターゲット上にこれらを含有するチップを乗せたり、あらかじめこれら添加元素を混入したターゲットを用いて添加する方法も考えられるが、好ましくは反応性スパッタ法を用いて添加する方法が好ましい。反応性スパッタ法を用いることにより、添加元素の濃度や膜物性をコントロールしやすくなる。

【0012】使用される反応性ガスとしては、C、N、H、F、B、S、AsおよびSi元素を添加しうるものであれば特に限定されるものではないが、例えばCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等の各種炭化水素や、N<sub>2</sub>や、NH<sub>3</sub>等の窒化水素、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O等の窒素酸化物、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oや、SiF<sub>4</sub>等のフッ化ケイ素、SiCl<sub>4</sub>等の塩化ケイ素、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、SiH<sub>3</sub>Cl、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiHCl<sub>3</sub>等のシラン類、AsH<sub>3</sub>等のアルシン類、PH<sub>3</sub>等のフォスフィン類、POCl<sub>3</sub>等のリン酸化合物、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等のジボラン類、H<sub>2</sub>S等の硫化水素等を好ましく挙げることができる。これらの反応性ガスは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。反応性ガスを2種以上混合して用いる場合の混合比は任意である。

【0013】添加元素の含有量は、透明導電膜の抵抗値

を上昇させることなく、素子の結晶化を制御できる程度添加することが好ましく、添加する透明導電膜の全金属元素に対して、総計で5at%以下、より好ましくは0.1～5at%、特に0.5～3at%程度添加することが好ましい。

反応性スパッタを行う場合、添加元素を上記範囲で透明導電膜中に存在させるためには、反応性ガスをスパッタガスに対して0.5～20%程度の分圧となるように導入すればよい。なお、基板温度、スパッタガス圧、ターゲット、基板間距離、投入パワー等の成膜条件によって、反応性ガスを同一分圧条件で導入しても、透明導電膜中に取り込まれる添加元素の量が異なるため、これらの条件に合わせて最適な分圧を適宜調整すればよい。

【0014】透明導電膜としては、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。ITOでは、通常In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。InO<sub>x</sub>・SnO<sub>y</sub>とすると、Xは1.0～2.0、Yは1.6～2.4の範囲が好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20wt%が好ましく、さらには5～12wt%が好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しZnOの混合比は、1～20wt%が好ましく、さらには5～12wt%が好ましい。

【0015】スパッタ法を用いて透明導電膜ないし陽電極を成膜する際、スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用い、特にDCスパッタ法にて成膜し、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20～65Pa・cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0016】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて上記の反応性ガスが使用可能であるが、好ましくは主スパッタガスにはAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。これらは不活性ガスであり、かつ、比較的原子量が大きいため好ましく、特にAr、Kr、Xe単体が好ましい。Ar、Kr、Xeガスを用いることにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、運動エネルギーを減少させて、基板に到着する。このことからよりアモルファス性の強い陽電極を成膜することが可能となり、粒成長が抑制され、膜表面がよりスムーズになる。

【0017】また、Ar、Kr、Xeの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いても良く、このような混合ガスを用いる場合、Ar、Kr、Xeの分圧の合計は50%以上として主スパッタガスとして用いる。このよ

うにAr、Kr、Xeの少なくとも1種と任意のガスを組み合わせた混合ガスを用いることにより、上記の効果を維持したまま、反応性スパッタを行うこともできる。

【0018】スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれかを主スパッタガスとして用いる場合、好ましくは上記基板ターゲット間距離の積は、それぞれ、

Arを用いた場合：25～55Pa・cm、特に30～50Pa・cm、

Krを用いた場合：20～50Pa・cm、特に25～45Pa・cm、

Xeを用いた場合：20～50Pa・cm、特に20～40Pa・cm

の範囲が好ましく、これらの条件であればいずれかのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特にArを用いることが好ましい。

【0019】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～4W/cm<sup>2</sup>、特に0.5～1W/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/分、特に10～50nm/分の範囲が好ましい。

【0020】このようにして得られた陽電極は、シート抵抗が増大する傾向にある。このため、その膜厚は下地となる透明電極と共に積層する場合には、10～20nmの比較的薄いものとするのが好ましい。通常、この陽電極のシート抵抗は膜厚200nmで50～2kΩ/□程度である。陽電極表面の最大表面粗さ(R<sub>max</sub>)は、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下、特に3～30nmが好ましい。またその平均表面粗さ(R<sub>a</sub>)は、好ましくは30nm以下、より好ましくは20nm以下、特に0.5～10nmが好ましい。陽電極の表面をスムーズにすると、ダークスポットの発生等をより抑制することができ好ましい。

【0021】また、本発明の有機EL素子は、下地として透明導電膜を設け、さらにこの下地透明導電膜上に陽電極を成膜してもよい。このように透明導電膜と陽電極の2層構造とすることにより、電極抵抗を低く抑えることができ好ましい。下地透明導電膜の膜厚としては、通常100～200nm程度が好ましい。下地透明導電膜上に成膜される場合の陽電極の膜厚は、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上が好ましく、その上限は特に規制されるものではないが、光の透過性を重視する場合、透過率を80%以上とすることが好ましく、その場合の膜厚は100nm以下が好ましい。下地透明導電膜も上記同様に、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。

【0022】また、透明導電膜上に陽電極を成膜する場

合、あらかじめ透明導電膜表面をプラズマ処理、より具体的には逆スパッタ等を行うことが好ましい。透明導電膜表面をプラズマ処理することにより、透明導電膜表面が平坦化され、その後に成膜される陽電極も平坦化される。逆スパッタの条件としては、好ましくは上記のスパッタガスを用い、ガス圧0.5～1.0Pa、投入電力0.5～3W/cm<sup>2</sup>程度にて1～10分程度行うことが好ましい。

【0023】なお、ディスプレイのような大きなデバイスにおいては、ITO等の陽電極の抵抗が大きく、電圧降下が起きるので、Alなどのメタル配線をしてよい。

【0024】本発明で製造される有機EL発光素子は、基板上に陽電極と、その上に陰電極を有するこれらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷輸送層および発光層を有し、さらに最上層として保護電極を有する。なお、電荷輸送層は省略可能である。そして、陰電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成され、陽電極は、上記構成からなる。

【0025】成膜される陰電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb等の金属元素単体、あるいは、BaO、BaS、CaO、HfC、LaB<sub>6</sub>、MgO、MoC、NbC、PbS、SrO、TaC、ThC、ThO<sub>2</sub>、ThS、TiC、TiN、UC、UN、UO<sub>2</sub>、W<sub>2</sub>C、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrC、ZrN、ZrO<sub>2</sub>等の化合物を用いると良い。または安定性を向上させるためには、金属元素を含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAl・Ca<sup>+</sup>(Ca：5～20at%)、Al・In(In：1～10at%)、Al・Li(Li：0.1～20at%未満)、Al・R(RはY、Scを含む希土類元素を表す)等のアルミニウム系合金やIn・Mg(Mg：50～80at%)等が好ましい。これらの中でも、特にAl単体やAl・Li(Li：0.4～6.5(ただし6.5を含まず)at%)または(Li：6.5～14at%)、Al・R(R：0.1～25、特に0.5～20at%)等のアルミニウム系合金が圧縮応力が発生しにくく好ましい。したがって、スパッタターゲットとしては、通常このような陰電極構成金属、合金を用いる。これらの仕事関数は4.5eV以下であり、特に仕事関数が4.0eV以下の金属、合金が好ましい。

【0026】陰電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された陰電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有

機層界面での密着性が向上する。また、プレスパッタを行うことで、真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子ができる。ターゲットとしては前記組成範囲の合金や、金属単独でも良く、これらに加えて添加成分を含むターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法に比較して材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0027】スパッタ法により形成された陰電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1~5Paの範囲が好ましい。また、上記同様成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20~65Pa・cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0028】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>等の反応性ガスが使用可能である。

【0029】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm<sup>2</sup>、特に0.5~7W/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0030】陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50~500nm程度とすればよい。

【0031】本発明の有機EL素子は、陰電極の上、つまり有機層と反対側には保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、陰電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、陰電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは窒化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al:90~100at%、Ti:90~100at%、TiN:90~100mol%程度含

有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にMg、Sc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、Pt、W等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、特に5at%以下、特に2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量は少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0032】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまう、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、陰電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0033】陰電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0034】本発明により製造される有機EL発光素子の構成例を図1に示す。図1に示されるEL素子は、基板21上に、陽電極22、ホール注入・輸送層23、発光および電子注入輸送層24、陰電極25、保護電極26を順次有する。

【0035】本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と陰電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じて、ホール注入・輸送層と発光層とを混合しても良い。

【0036】陽電極、陰電極は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ（TFT）であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。

【0037】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO<sub>2</sub>等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

【0038】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0039】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0040】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0041】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示コントラストも向上する。

【0042】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0043】蛍光性物質を含む色変換膜は、EL発光の光を吸収し、色変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の3つから形成される。

【0044】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）、ナフトロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複合環系化合物、スチリル系化合物、クマリン系化合物等を用いればよい。

【0045】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0046】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りな

い場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0047】次に、本発明のEL素子に設けられる有機層について述べる。

【0048】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0049】電荷輸送層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、正孔注入輸送層とも称される。

【0050】このほか、必要に応じ、例えば発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなど、前述のように、発光層と陰電極との間に、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する電子注入輸送層を設けてもよい。

【0051】正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0052】なお、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0053】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～1000nm程度、特に10～200nmとすることが好ましい。

【0054】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設定にもよるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で1000nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0055】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0056】本発明のEL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報等に開示されているようなトリス（8-キノリノラト）アルミニウム〔A1q3〕等の金属錯体色素が挙げ

られる。この他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0057】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ね備えたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0058】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合は、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0059】また、正孔注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジジン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0060】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて積層する場合は、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順にすることによって、駆動電圧が低下し、電

流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0061】正孔注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

【0062】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0063】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を成膜することが好ましい。真空中で連続して成膜すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0064】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0065】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0066】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0067】〈実施例1〉ガラス基板を中性洗剤で十分に洗浄・乾燥し、成膜用スパッタ装置の基板ホルダーにセットした。槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧し、DCスパッタ法にてITO(Sn:10wt%)をターゲットとして、陽電極を100nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、これに反応性ガスとしてC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を分圧10%となるよう混合した。スパッタ時の圧力は0.15Pa、ターゲットー基板間の距離(Ts)は9.0cm、投入電力は1.2W/cm<sup>2</sup>であった。

【0068】得られた陽電極のシート抵抗を測定したところ、60Ω/□であり、この値は添加物を混入しないITO薄膜のと同程度であり、添加物の混入によるシート抵抗の増加はなかった。陽電極薄膜中におけるC元素の含有量を組成分析装置であるSIMSを用いて定量し

たところ、全金属元素と比較して、C原子は4.5at%膜中に存在することが確認された。

【0069】さらに、陽電極薄膜の表面粗さをAFMを用いて測定したところ、最大表面粗さ( $R_{max}$ ) = 30 nm、平均表面粗さ( $R_a$ ) = 10 nmであり、異常粒成長による表面突起は認められず、表面が非常にスムーズであることが確認された。

【0070】このようにして得られた、陽電極が成膜された基板を用い、以下の手順で有機EL素子を作製した。

【0071】陽電極が成膜された基板を大気中に取り出し、電極を分離して取り出せるようにパターニングした。その後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げ乾燥した。この透明電極表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーにて固定して、槽内を1×10<sup>-6</sup> Pa以下まで減圧した。

【0072】次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-m-トリル-4,4'-ジアミン-1,1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度0.2nm/secで

55nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0073】さらに、減圧を保ったまま、Alq<sub>3</sub>:トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0074】次いで、真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、DCスパッタ法にてAl-Sm合金(Sm:10at%)をターゲットとして陰電極を200nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧3.5Pa、ターゲットと基板間距離(Ts)9.0cm

とした。また、投入電力は1.2W/cm<sup>2</sup>であった。

【0075】最後にSiO<sub>2</sub>を200nmの厚さにスパッタして保護層として、有機EL発光素子を得た。この有機EL発光素子は、それぞれ2本ずつの平行ストライプ状陰電極と、8本の平行ストライプ状陽電極を互いに直交させ、2×2mm縦横の素子単体(画素)を互いに2mmの間隔で配置し、8×2の16画素の素子としたものである。

【0076】この有機薄膜発光素子にN<sub>2</sub>雰囲気中で直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、9V、350cd/m<sup>2</sup>の緑色(発光極大波長 $\lambda_{max}$  = 520nm)の発光が確認できた。輝度の半減時間は800時間で、その間の駆動電圧の上昇は2Vであった。

【0077】得られた有機EL素子について、160画素(10素子分)の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、陽電極の最大表面粗さ( $R_{max}$ )および平均表面粗さ( $R_a$ )、発光半減期及びダークスポットの発生有無(発光開始から200時間経過後)について調べ、その結果を表1に示した。ダークスポットの発生の

有無については、以下の基準により評価した。

◎:ダークスポット全くなし

○:発光面の10mm角領域に2個以下確認できる。

×:発光面の10mm角領域に3個以上確認できる。

結果を表1に示す。

【0078】〈実施例2〉実施例1の陽電極形成において、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス分圧を5%とした他は実施例1と同様にして陽電極薄膜を形成した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の増加は確認されなかった。さらに、実施例1と同様にしてC元素含有量を測定したところ、全金属元素と比較して、C原子が2.0at%含有されていることが確認された。

【0079】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0080】〈実施例3〉実施例1の陽電極形成において、反応性ガスをC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスにかえてN<sub>2</sub>ガス、ガス分圧5%とした他は実施例1と同様にして陽電極薄膜を形成した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の増加は確認されなかった。さらに、実施例1と同様にしてN元素含有量を測定したところ、全金属元素と比較して、N原子が2.0at%含有されていることが確認された。

【0081】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0082】〈実施例4〉実施例1の陽電極形成において、スパッタガスをArのみとし、反応性ガスを添加することなくITO透明導電膜を100nm成膜した。次いで、得られたITO薄膜の表面を1分間逆スパッタして、表面層を除去した。このときの条件は、RFスパッタ法を用い、Arガス圧0.3Pa、投入電力3W/cm<sup>2</sup>であった。

【0083】次いで、実施例1と同様にしてITO薄膜上にITO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の陽電極を30nm成膜した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を測定したところ、実施例1と同様にシート抵抗の増加は確認されなかった。

【0084】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0085】表1から明らかなように、ITO薄膜表面を陽電極の成膜前に予め逆スパッタすることにより、表面に不規則に存在する比較的大きな粒子や突起を除去することができ、電極間の電流リークの発生を抑制できることがわかる。

【0086】〈実施例5〉実施例4の陽電極形成において、スパッタガス圧を3.5Paにかえたほかは実施例4と同様にしてITO薄膜上にITO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の陽電極を10nm成膜した。得られた陽電極薄膜のシート抵抗を



測定したところ、実施例 1 と同様にシート抵抗の増加は確認されなかった。

【0087】得られた陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0088】〈実施例 6〉実施例 1 の陽電極形成において、反応性ガスを  $C_2H_4$ 、ガスにかえて  $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $SiF_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiH_4$ 、 $SiH_3Cl$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiHCl_3$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $AsH_3$ 、 $PH_3$ 、 $B_2H_6$ 、 $POCl_3$ 、 $H_2S$  をそれぞれ用いた他は実施例 1 と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。

【0089】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、評価したところ、添加元素の違いにより、発光時の駆動電圧等が僅かに異なるものの、実施例 1 とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0090】〈実施例 7〉実施例 1 の陽電極形成において、ITO ターゲットにかえて、 $IZO$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$  および  $ZnO:Al$  ( $Al:2wt\%$ ) ターゲットをそれぞれ用いた他は実施例 1 と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。

【0091】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、評価したところ、陽電極材料によるシート抵抗の違いにより、発光時の駆動電圧等が僅かに異なるものの、実施例 1 とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0092】〈実施例 8〉実施例 5 の陽電極形成において、ガス圧-基板間の積が  $20 \sim 65 Pa$  となるよう条件を変えた他は実施例 5 と同様にしてそれぞれ陽電極薄膜を形成した。このときの条件としては、 $2.5 Pa$  と  $9 cm$ 、 $6.0 Pa$  と  $9 cm$ 、 $8.0 Pa$  と  $5 cm$ 、 $8.0 Pa$  と  $7 cm$  の 4 点にて行った。

【0093】得られた各陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作製し、評価したところ、実施例 5 とほぼ同様の結果であった。

【0094】〈比較例 1〉実施例 1 の陽電極形成において、スパッタガスを  $Ar$  のみとし、反応性ガスを添加することなく ITO 透明導電膜を  $100 nm$  成膜し、陽電極とした。得られた陽電極薄膜の表面を AMF を用いて評

価したところ、部分的に粒子状の異物が認められ、表面に多数突起が存在することが確認された。このときの最大表面粗さ ( $R_{max}$ ) =  $100 nm$  以上、平均表面粗さ ( $R_a$ ) =  $30 nm$  程度であった。

【0095】この陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子を実施例と同様にして連続駆動させた。初期には、 $9 V$ 、 $350 cd/m^2$  の緑色 (発光極大波長  $\lambda_{max} = 520 nm$ ) の発光が確認できた。輝度の半減時間は  $800$  時間で、その間の駆動電圧の上昇は  $2 V$  で、実施例 1 の発光特性と同様であった。

【0096】この有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

【0097】表 1 から明らかなように、発光輝度、駆動電圧は実施例 1 と同様であるものの、電極間のリーク発生個数がかかなり多く、またダークスポットの発生も顕著であった。これは陽電極表面での結晶粒成長が生じ、表面に突起が発生したり、表面の平坦さが損なわれることで、発光特性に影響を及ぼしているためと考えられる。

【0098】〈比較例 2〉実施例 1 の陽電極形成において、反応性ガスの分圧を  $25\%$  としたほかは実施例 1 と同様にして、陽電極を  $100 nm$  成膜した。得られた陽電極のシート抵抗を測定したところ、 $100 k\Omega/\square$  であり、不純物を多量に添加したことによるシート抵抗の増加が確認された。陽電極薄膜中における C 元素の含有量を組成分析装置である SIMS を用いて定量したところ、全金属元素と比較して、C 原子は  $1.25 at\%$  膜中に存在することが確認された。

【0099】この陽電極薄膜の積層された基板を用いて、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子を実施例と同様にして連続駆動させた。初期には、 $11 V$ 、 $120 cd/m^2$  の緑色 (発光極大波長  $\lambda_{max} = 520 nm$ ) の発光が確認できた。輝度の半減時間は  $400$  時間で、その間の駆動電圧の上昇は  $5 V$  で、実施例 1 の発光特性と同様であった。

【0100】この有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

【0101】

【表 1】

表 1

サンプル	平均発光 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	輝度半減 時間 (h)	ダーク スポット	電流 リーク 個数	R <sub>max</sub> (nm)	R <sub>s</sub> (nm)
実施例 1	3 5 0	8 0 0	◎	1/160	3 0	1 0
実施例 2	3 4 0	6 0 0	◎	2/160	8 0	2 0
実施例 3	3 4 5	7 0 0	◎	1/160	6 0	1 5
実施例 4	3 5 0	1 0 0 0	◎	0/160	2 5	1 0
実施例 5	3 5 0	1 2 0 0	◎	0/160	2 0	8
比較例 1	3 5 0	8 0 0	×	160/160	> 1 0 0	3 0
比較例 2	1 2 0	4 0 0	○	10/160	5 0	2 0

## 【0102】

【発明の効果】有機層界面での密着性、電子注入効率が良好で、発光特性を向上させ、有機層へのダメージも少なく、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない陰電極を有する有機EL素子を実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の構成例を示す概念図である。

## 【符号の説明】

- 21 基板
- 22 陽電極
- 23 正孔注入・輸送層
- 24 発光層
- 25 陰電極
- 26 保護層

【図1】

